

Раздел 2. ПИЩЕВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 664.951.037(06)

Исследование продолжительности хранения рыбы, замороженной с использованием жидкого азота

О.Н. МАРКОВА, д-р техн. наук, академик МАХ Б.Н. СЕМЕНОВ
Калининградский государственный технический университет

Results of investigation on the influence of liquid on quality attributes and storage time of frozen fish of Baltic region (carp and sprats) depending on different conditions of preparation of different lots, including the use of modified gas environment are presented. The limit cold storage times of the investigated objects were established and prospective ways of use of fish frozen in liquid nitrogen are recommended.

Замораживание продукта с последующим хранением его при температуре не выше -18°C – это один из способов сохранения высокого качества продукта в течение продолжительного времени.

Срок хранения мороженой рыбы увеличивается до одного года (в случае использования в качестве хладагента жидкого азота до полутора лет) в результате замедления ферментативных и микробиологических процессов при пониженных температурах [2, 4]. Вследствие того что жидкий азот способствует быстрому замораживанию рыбы, а также резко тормозит активность аэробной микрофлоры, негативно влияющей на технологические свойства гидробионтов, длительность ее хранения может быть значительно увеличена по сравнению с рыбой, замороженной по традиционной технологии. Кроме этого замороженную рыбу можно хранить и перевозить без льда и тем самым значительно повысить загрузку морозильных камер и изотермического транспорта [5].

В связи с этим исследовали возможность удлинения сроков холодильного хранения мороженой рыбы Балтийского региона как посредством предварительного замораживания ее жидким азотом, так и с использованием газообразного азота (модифицированной газовой среды) в процессе последующего хранения.

В качестве объекта исследований был взят живой карп. Рыбу замораживали в морозильной камере (контрольная партия) и жидким азотом в специальных емкостях до средней температуры в центре тела не выше -18°C . Жидкий азот получали на установке ЗИФ-1002 в лаборатории криогенной технологии гидробионтов КГТУ. Были проведены заготовки мороженых образцов следующих вариантов:

- контрольная партия – замораживание и хранение

рыбы без использования жидкого азота;

- замораживание рыбы с помощью жидкого азота в соотношении рыба : азот 1 : 1;

- замораживание рыбы с помощью жидкого азота в соотношении рыба : азот 1 : 1 и хранение в модифицированной газовой среде (МГС), содержащей 90–95% азота.

Мороженую рыбу упаковывали в полиэтиленовые пакеты и хранили в морозильной камере при температуре $-19\ldots-20^{\circ}\text{C}$ до появления признаков порчи.

Для характеристики качественного состояния исследуемого объекта в процессе хранения определяли следующие показатели:

- органолептическую оценку сырой и отварной рыбы – по четырем органолептическим показателям [5];

- кислотное число – по методу Лазаревского в модификации Б.Н. Семенова применительно к получению липидной навески в пересчете на 100 г продукта [7];

- перекисное число – по методу Якубова в пересчете на 100 г продукта [7];

- тиобарбитуровое число (ТБЧ) в пересчете на 100 г продукта [3, 7];

- влагоотдачу – методом центрифугирования в специальных центрифужных пробирках [3];

- фракционный состав белковых веществ, количество которых определяется по оптической плотности растворов, прореагировавших с биуретовым реактивом в модификации Т.А. Расуловой [3];

- содержание аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) – по количественному изменению легкогидролизуемого фосфора (ЛГФ) методом осаждения уксуснокислой ртутью [3];

- содержание β -липопротеидов в мышечной ткани рыбы турбодиметрическим методом по методике А.Н. Климова с соавторами [4];

• показатель рН с помощью рН-метра рН-150 М [4].

Липиды мышечной ткани рыбы являются одним из важных компонентов, определяющих качество и сроки хранения продукции [5, 7]. Глубина и скорость изменения состава и свойств липидов при гидролизе и окислении играют первостепенную роль в формировании таких важных качественных показателей рыбной продукции, как цвет, запах и вкус.

Кислотное число свежего карпа составляет (согласно исследованиям) 2,5 КОН на 100 г продукта (рис.1). При хранении мороженой рыбы кислотное число в контрольной партии достигает максимального значения через 6 мес (см. рис.1). После достижения максимума величина кислотного числа снижается. Этот пик свидетельствует о том, что жирные кислоты, освободившиеся в процессе гидролиза триглицеридов (фаза роста кислотного числа), начинают окисляться с образованием перекисных соединений (рис.2). Использование жидкого азота при замораживании и газообразного азота при хранении мороженой рыбы значительно замедляет процесс порчи жиров. Пик значений кислотного числа для рыбы, замороженной жидким азотом в соотношении рыба : азот 1 : 1, зафиксирован через 8 мес хранения, а для рыбы, замороженной жидким азотом с последующим хранением в МГС (концентрация газообразного азота в среде 90 – 95 %), – лишь через 10 мес хранения (см. рис.1).

У свежельвленной рыбы перекисное число равно нулю. После смерти рыбы начинаются постмортальные изменения ее тканей, а следовательно, и гидролиз, и окисление жира. Увеличение перекисного числа свидетельствует об образовании перекисей в уже частично гидролизованном жире, снижение его после прохождения пика – об образовании вторичных продуктов окисления (рис.2, 3). Время появления этих продуктов в тканях рыбы соответствует предельному сроку холодильного хранения, так как в мороженой рыбе недопустимо присутствие продуктов окислительной порчи жиров [1, 5].

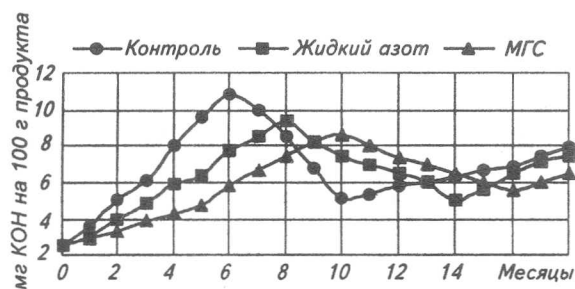


Рис. 1. Изменение кислотного числа липидов мышечной ткани мороженого карпа в процессе хранения

У замороженной рыбы контрольной партии максимум перекисного числа наблюдается через 10 мес хранения (см. рис.2). При быстром замораживании рыбы жидким азотом скорость накопления перекисных соединений, а также их максимальное содержание уменьшаются. Пик значений перекисного числа при таком замораживании зафиксирован через 14 мес хранения. Наиболее хорошее качество наблюдается у рыбы, замороженной жидким азотом с последующим хранением в МГС. У рыбы этой партии максимум перекисного числа отмечен лишь через 16 мес хранения. Затем после прохождения пика перекисное число уменьшается, что свидетельствует о накоплении в липидах мышечной ткани вторичных продуктов окисления (см. рис.2). Это изменение проявляется в росте ТБЧ (см. рис.3). При медленном замораживании (у рыбы контрольной партии) показатель ТБЧ резко повышается на 11-й месяц хранения карпа. У карпа, замороженного с использованием жидкого азота, ТБЧ достигает максимального значения на 15-й месяц, а у замороженного жидким азотом с последующим хранением в МГС – лишь на 18-й месяц хранения.

Изменение влагоотдачи является макроскопическим проявлением денатурации белка. С увеличением вла-

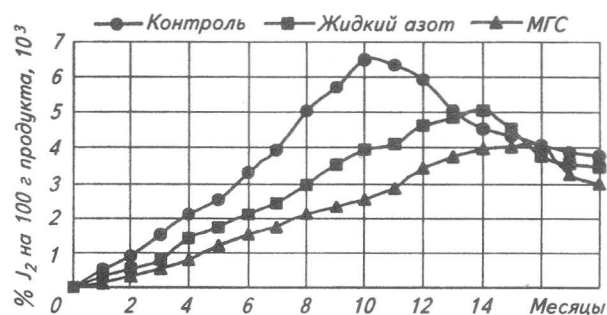


Рис. 2. Изменение перекисного числа липидов мышечной ткани мороженого карпа в процессе хранения

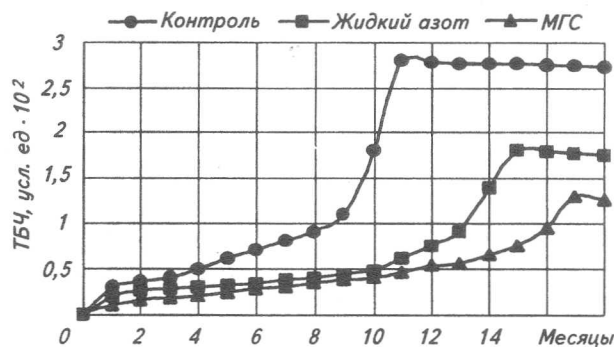


Рис. 3. Изменение тиобарбитурового числа липидов мышечной ткани мороженого карпа в процессе хранения

гоотдачи возрастает жесткость мяса. Значительное повышение влагоотдачи мышечной ткани рыбы по сравнению с начальным значением наблюдается при прохождении рыбой стадии посмертного окоченения вследствие уплотнения мышечной ткани из-за синергизиса актомиозина. В начале расслабления лиофильные свойства мышечной ткани рыбы вновь повышаются вследствие диссоциации актомиозина на актин и миозин, молекулы которых набухают и удерживают больше влаги. В конце расслабления мышечной ткани и при автолизе происходит гидролиз белковых веществ и влагоотдача снова начинает увеличиваться. Разрешение окоченения до некоторой степени восстанавливает свойства мышечной ткани, присущие свежельвленной рыбе [1, 5].

Пики постмортальных изменений выражены ярче, и

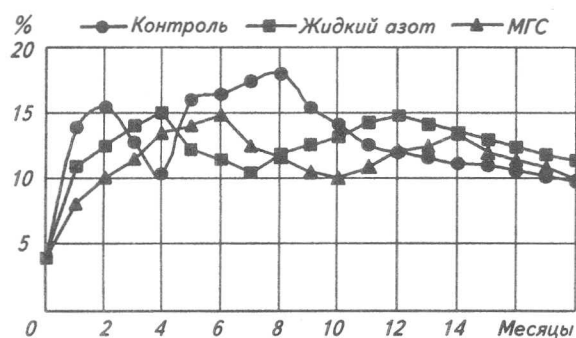


Рис. 4. Изменение влагоотдачи мышечной ткани мороженого карпа в процессе хранения

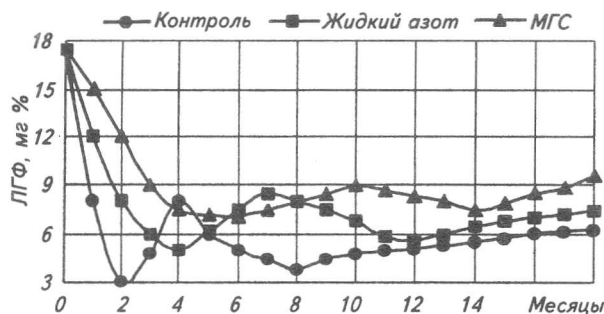


Рис. 5. Изменение содержания легкогидролизуемого фосфора (ЛГФ) в мышцах мороженого карпа в процессе хранения

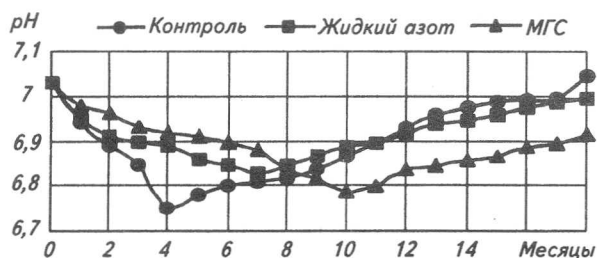


Рис. 6. Изменение показателя pH мышечной ткани мороженого карпа в процессе хранения

процессы протекают быстрее при медленном замораживании (контрольная партия). У рыбы этой партии максимальная влагоотдача (рис. 4) и одновременно минимальное содержание ЛГФ (рис. 5) и pH (рис. 6), а следовательно, и максимум посмертного окоченения зафиксированы через 2 мес хранения (рис. 4, 5, 6); минимальная влагоотдача и одновременно максимальные значения ЛГФ и pH, т.е. конец расслабления мышечной ткани, отмечены через 4 мес хранения. Более медленно протекают постмортальные изменения при замораживании рыбы жидким азотом в соотношении рыба : азот 1 : 1. Максимум посмертного окоченения отмечается в этой партии через 4 мес хранения, а конец расслабления – лишь через 7 мес (см. рис. 4, 5, 6). Посмертное окоченение и расслабление мышечной ткани наступают позднее всего у рыбы, замороженной жидким азотом и затем хранящейся в МГС. Максимум посмертного окоченения в этой партии зафиксирован через 6 мес, а конец расслабления – через 10 мес хранения. При расслаблении мышечной ткани у рыбы всех партий наблюдается ресинтез АТФ, что происходит в результате дефосфорилирования креатинфосфата, гликогенолиза, цикла Кребса и β -окисления жирных кислот.

Начальная растворимость белка сразу после вылова рыбы высокая вследствие диссоциации комплекса актомиозина под влиянием присутствующей в мышце АТФ. При распаде АТФ актомиозиновый комплекс переходит в недиссоциированное состояние и растворимость ухудшается. Растворимость белка при окоченении снижается на 20 – 40 % по сравнению с начальной. После достижения минимума растворимости содержание солерастворимых белков увеличивается, а при автолизе снова начинает уменьшаться.

На рис. 7 показано изменение содержания солерастворимых белков мороженого карпа в процессе хранения. Из приведенных данных видно, что применение жидкого азота позволяет значительно замедлить процесс снижения растворимости белков и скорость постмортальных изменений. Так, минимальное содержание солерастворимых белков в контрольной партии наблюдается уже через 4 мес, в партии, замороженной жидким азотом, – через 7 мес, а в партии, замороженной жидким азотом с последующим хранением в МГС, – лишь через 10 мес хранения. Эти результаты хорошо согласуются с другими показателями.

В мороженой рыбе при хранении идут процессы накопления и взаимодействия продуктов окисления липидов с химическими соединениями, в частности с белками, что является одной из причин ухудшения каче-

ства сырья. Определение вновь образованных, вторичных липопротеидных комплексов, служит дополнительным показателем при оценке качества рыбного сырья.

Из приведенных на рис.8 данных видно, что нативные липопротеиды распадаются уже к первому месяцу хранения рыбы контрольной партии, ко второму месяцу – замороженной с использованием жидкого азота, и к третьему – замороженной с использованием жидкого азота и хранящейся затем в МГС. Затем у карпа всех трех экспериментальных партий значительно увеличивается содержание β -липопротеидов. Это происходит в результате преобладания двух процессов: высвобождения β -липопротеидов из клеточных структурных образований (тем самым повышается их экстрагируемость) и образования вторичных липопротеидных комплексов (ЛПК).

Результаты биохимических исследований хорошо согласуются с органолептическими показателями

рыбы. В начале хранения качество карпа всех партий оценивается пятью баллами. По мере увеличения продолжительности хранения в рыбе протекают постмортальные изменения и качество ее ухудшается.

Минимальную продолжительность хранения имеют образцы, замороженные воздухом (контрольная партия), которые уже через 10 мес хранения получили трехбалльную оценку, принятую согласно требованиям существующей нормативной документации за предельно допустимую оценку качества (рис.9). При использовании для замораживания рыбы жидкого азота интенсивность постмортальных изменений замедляется и рыба сохраняет хорошее качество до 15 мес (см. рис.9). Лучшее всего хранилась рыба, замороженная жидким азотом с последующим хранением ее в МГС. В этом случае удовлетворительное качество рыбы сохраняется до 18 мес.

Аналогичные исследования были проведены с использованием в качестве объекта исследования салаки. Характер изменений всех вышеуказанных биохимических показателей у карпа и салаки сходен.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что предельный срок хранения мороженого карпа контрольной партии составляет 10 мес, салаки – 7 мес; замороженных с использованием жидкого азота – соответственно 15 и 10 мес; замороженных с использованием жидкого азота и хранящихся в МГС, – соответственно 18 и 13 мес при температуре хранения не выше -18°C .

Список литературы

1. Быков В.П. Изменения мяса рыбы при холодильной обработке. – М.: Агропромиздат, 1987.
2. Головкин Н.А., Маслова Г.В., Скоморовская И.Р. Консервирование продуктов животного происхождения при субкриоскопических температурах. – М.: Пищевая промышленность, 1987.
3. Головкин Н.А., Першина Л.И. Посмертные механохимические изменения и их роль при консервировании рыбы холодом // Труды НИКИМРП. – Л., 1961. Т.1., вып.2.
4. Климов А.Н. и др. Турбидиметрический метод определения β -липопротеидов и хиломикронов в сыворотке крови и тканях // Лабораторное дело. 1966. № 5.
5. Применение азотных технологий в процессах охлаждения, замораживания, хранения и транспортирования скоропортящихся продуктов. Ч.1 и 2 / Б.Н. Семенов, Л.А. Акулов, Е.И. Борзенко и др. – Калининград: АтлантНИРО, 1994.
6. Чижов Г.Б. Обобщенные численные характеристики изменения мяса при холодильной обработке и хранении. ЦНИ-ИТЭИ. Обзорная информация. Серия Холодильная промышленность и транспорт. № 2. – М., 1976.
7. Якубов Г.З. Метод контроля качества быстрозамороженных готовых мясных блюд. – Калининград: ВНИКТИхолодпром, 1981.

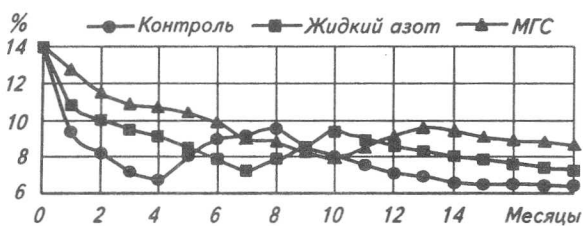


Рис. 7. Изменение содержания солерастворимых белков в мышечной ткани мороженого карпа в процессе хранения



Рис. 8. Динамика содержания β -липопротеидов в мышечной ткани мороженого карпа при хранении

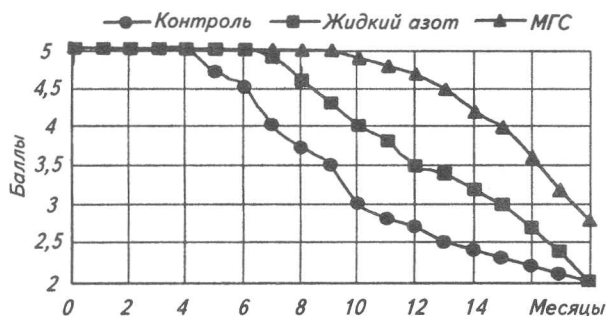


Рис. 9. Изменение органолептической оценки качества мороженого карпа в процессе хранения